

На правах рукописи



Куимов Анатолий Дмитриевич

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД
КОНТРОЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ
СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

1.4.4 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в лаборатории органической электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).

Научный руководитель:

Казанцев Максим Сергеевич

кандидат химических наук, заведующий лабораторией органической электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Демаков Павел Андреевич

кандидат химических наук, научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Лукова Галина Викторовна

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, г. Черноголовка

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» (МТЦ СО РАН), г. Новосибирск

Защита состоится «05» апреля 2024 г. в 9:30 часов на заседании диссертационного совета 24.1.192.02 созданного на базе НИОХ СО РАН по адресу: Российская Федерация 630090, г. Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, д. 9.

С Диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИОХ СО РАН и на сайте по адресу <http://web.nioch.nsc.ru/>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Автореферат диссертации разослан «27» февраля 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук



Лузина Ольга
Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В последние годы, ввиду разработки новых материалов, а также быстрого развития и внедрения методов органического синтеза, появляется все больше прототипов различных электронных устройств, в основе которых лежат органические π -сопряженные молекулы. С течением времени все больше таких устройств получают свое развитие и выходят на рынок, постепенно вытесняя свои неорганические аналоги. Например, уже сегодня органические светоизлучающие диоды занимают существенную долю рынка технологий, применяясь в передовых образцах потребительской техники и носимой электроники, таких как смартфоны, широкоформатные экраны, умные часы и т. д. Помимо светодиодов, органические материалы могут применяться в полевых транзисторах, лазерах с оптической или электрической накачкой, фотовольтаических ячейках. Органические материалы могут быть дешевыми в производстве, легкими, гибкими, ударопрочными, полупрозрачными и биосовместимыми. Однако органические материалы также имеют и свои недостатки, в частности многие из них имеют низкую стабильность в условиях атмосферы, и солнечного света. Для решения этих проблем разрабатываются и применяются методы инкапсуляции, а также ведется постоянная работа по поиску и разработке новых, более стабильных материалов. Таким образом, следует ожидать, что в ближайшем будущем подобные материалы и устройства будут находить все большее число практических применений, постепенно вытесняя свои неорганические аналоги.

К сожалению, несмотря на колоссальные усилия и непрекращающиеся исследования, подбор подходящих органических полупроводниковых материалов базируется на методе “проб и ошибок”, а не целенаправленном молекулярном дизайне. Это связано со сложной зависимостью свойств органических материалов от структуры, которые определяются не только внутримолекулярными факторами, такими, как природа молекулы, эффективность сопряжения, степень аннелирования и др., но и межмолекулярными факторами, такими, как кристаллическая упаковка, тип агрегации, наличие дефектов, примеси. Более того, вариативность и разнообразие методик органического синтеза также накладывает свой отпечаток, поскольку каждое новое синтезированное соединение требует большого количества исследований взаимосвязи структуры со свойствами.

Таким образом, контроль определённых оптических и полупроводниковых свойств органических сопряжённых материалов, а также поиск наиболее интересных систем для дальнейшей модификации, являются весьма специфическими и актуальными задачами для химии материалов и органической оптоэлектроники.

В 2016 году в НИОХ СО РАН был впервые получен и охарактеризован фуран-фениленовый соолигомер 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (FP5). По сравнению со своим аналогом, тиофен-фениленовым соолигомером, 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензолом (AC5), фурановый соолигомер обладает большей растворимостью ~1 г/л, более высоким квантовым выходом фотолюминесценции (КВ ФЛ) в кристаллах (40%-60%) и сравнимой подвижностью зарядов. Дальнейшее изучение FP5 позволило установить интересную особенность – при изменении методов роста кристаллов значение КВ ФЛ различаются. Было предположено, что данный эффект был связан с допированием – введением малого количества высоко-люминесцирующего соединения-допанта, являющегося побочным продуктом синтеза. Данный эффект широко представлен в неорганической полупроводниковой электронике, однако для органической электроники отсутствовало систематическое изучение допирования, в частности, не было данных о том, как зависят свойства материала от концентрации допанта, какие свойства допанта являются ключевыми для реализации переноса энергии или сокристаллизации и т.п.

Степень разработанности темы. К моменту начала выполнения данной работы в литературных источниках были представлены результаты по исследованию внешнего допирования органических светоизлучающих полупроводниковых материалов на основе наночастиц олигофениленвиниленов (ОФВ) и тиофен-фениленовых соолигомеров (ТФСО), производных аценов, производных дистирилбензола, бифлуоренов. Был предложен инновационный подход – молекулярное самодопирование, которое основано на встраивании допанта с большей длиной цепи сопряжения, возникающего как побочный продукт синтеза. Однако, систематического изучения и разработки принципов дизайна и совместимости для допированных систем ранее не проводилось. Поскольку данные методы, как внешнего, так и внутреннего допирования представляются перспективными инструментами для разработки органических светоизлучающих полупроводниковых материалов, в ходе настоящей работы они получили свое развитие и дальнейшее детальное исследование.

Цель и задачи – Целью диссертационной работы является развитие подходов и исследование допирования кристаллов органических сопряженных малых молекул для оптоэлектроники.

Для достижения данной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Обнаружить эффект молекулярного допирования в кристаллах 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола. Установить наличие, структуру и концентрацию допанта.
2. Выявить влияние допирования на оптоэлектронные свойства 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола. Установить оптимальную концентрацию допанта для достижения максимальной эффективности фотолюминесценции и подвижности носителей заряда.
3. Предложить подходы к дизайну и синтезу самодопированных органических светоизлучающих материалов. Изучить влияние самодопирования на свойства полученных материалов.
4. Выявить параметры структурной совместимости различных симметричных сопряженных малых молекул для внешнего допирования кристаллов в органической оптоэлектронике.

Научная новизна работы.

1. Впервые показан и изучен эффект молекулярного самодопирования в концентрациях до 0.2% в кристаллах фуран-фениленового соолигомера.
2. Впервые предложен синтетический подход для контролирования самодопирования и оптоэлектронных свойств кристаллов арилен-виниленовых соолигомеров.
3. Впервые установлены параметры структурной совместимости соединений для реализации внешнего допирования органических светоизлучающих полупроводниковых кристаллов

Теоретическая и практическая значимость работы. Проведенные исследования сопряженных полупроводниковых материалов востребованы как с прикладной, так и с фундаментальной точки зрения. Установленные зависимости между структурой и свойствами исследованных сопряженных материалов могут быть использованы в дальнейшем для целенаправленного дизайна светоизлучающих и/или полупроводниковых материалов для органической оптоэлектроники.

Методология и методы исследования. В представленной диссертационной работе в качестве основного метода исследования использовались методы оптической спектроскопии и кристаллизации. Спектры поглощения и фотолюминесценции были записаны в растворах в тетрагидрофуране, толуоле и хлороформе. Спектры фотолюминесценции и квантовый выход монокристаллов измеряли с помощью интегрирующей сферы. В качестве вспомогательных методов были использованы методы рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, термического анализа и исследование характеристик органических полевых транзисторов (ОПТ).

Положения, выносимые на защиту

1. Наличие эффекта молекулярного самодопирования в кристаллах 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола.
2. Синтетический подход для самодопирования и контроля оптических свойств на примере 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена.
3. Влияние конформации, гетероатома, длины цепи сопряжения, длинной и короткой осей молекулы, заместителей на возможность внешнего допирования органических сопряженных малых молекул.

Личный вклад автора. Автор диссертации принимал активное участие в постановке целей и задач научной работы, в разработке и подборе экспериментальных методов исследования, в подготовке научных публикаций и обсуждении результатов по теме работы. Исследуемые соединения были синтезированы сотрудниками НИОХ СО РАН – Мельниковой-Беккер К.С., Киселевой Ю.О., Францевой Е.С., Мостовичем Е.А. Полупроводниковые свойства были изучены Казанцевым М.С., Шумиловым Н.А. Данные рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа были получены Сониной А.А., данные термического анализа были получены Шундриной И.К. Все представленные данные оптической спектроскопии и кристаллизации были получены и проанализированы лично автором диссертационной работы.

Апробация результатов. Результаты научно-квалификационной работы были представлены на международных и всероссийских конференциях: IFSOE-2019 (International Fall Organic School on Organic Electronics, Москва, 2019), ORGEL-2019 (International Workshop on Organic Electronics, Новосибирск, 2019), IFSOE-2021 (International Fall Organic School on Organic Electronics, Москва, 2021), СПОХ-2021 (Современные проблемы органической химии, Новосибирск, 2021), СПОХ2022 (Современные проблемы органической химии, Новосибирск, 2022).

Публикации. Результаты, представленные в диссертации, были опубликованы в 3-х статьях[1-3] в рецензируемых престижных международных изданиях первого квартиля, индексируемых в системах Web of Science и Scopus.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность результатов исследования, представленных в научно-квалификационной работе, обусловлена тщательным подходом с использованием современного комплекса оборудования и согласованностью с литературными и теоретическими данными; новизна, значимость и признание результатов научным сообществом подтверждается наличием докладов на международных и всероссийских конференциях и наличием

публикаций в высокорейтинговых международных рецензируемых журналах.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия. Диссертация соответствует пункту 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка используемой литературы (150 наименований). Работа изложена на 107 страницах машинописного текста и содержит 63 рисунка, 2 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность, представлена степень разработанности выбранной темы исследования, поставлены цели и задачи, сформулированы новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена литературному обзору в области физико-химических свойств сопряженных органических полупроводниковых материалов. Подробно описаны методы настройки их свойств путем введения заместителей в молекулярную структуру и использования различных подходов к допированию (внешнему и самодопированию). Во **второй главе** содержится подробное описание экспериментальных методов исследования, применяемых в работе, указаны условия и методики роста кристаллов, а также методы измерения подвижности зарядов и квантового выхода фотолюминесценции в растворе и конденсированной фазе. **Третья глава** посвящена исследованию эффекта самодопирования кристаллов соединения 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола, синтезированного различными методами, с использованием методов оптической спектроскопии и других физико-химических методов. В **четвертой главе** продемонстрирован синтетический подход к использованию эффекта самодопирования, показано практическое применения данного эффекта на примере 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена. В **пятой главе** исследовано внешнее допирование органических малых молекул, сформулированы рекомендации для дизайна допированных кристаллов на основе комбинаций органических светоизлучающих полупроводниковых материалов.

1. Исследование эффекта самодопирования 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола

Ранее в лаборатории органической электроники НИОХ СО РАН был синтезирован и охарактеризован фуран-фениленовый сополигомер 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (FP5, Рис. 1). Очистка проводилась методом трехкратной вакуумной сублимации.

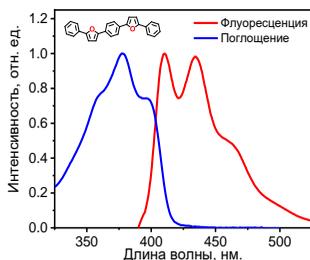


Рис. 1. Структура и спектры поглощения (синий) и флуоресценции (красный) FP5 в 10^{-6} М растворе ТГФ.

сополигомера 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола (~0.4 эВ). Подобное различие свидетельствует в пользу большей вращательной жесткости FP5, которая, в свою очередь, способствует меньшей вибрационной релаксации, что положительно сказывается на эффективности флуоресценции. С помощью относительного метода, был определен квантовый выход фотолюминесценции (КВ ФЛ) FP5 в растворе ТГФ, который составил 88%. Таким образом, КВ ФЛ в разбавленном растворе FP5 немного превышает таковой для тиофен-содержащего аналога AC5, с КВ ФЛ 83%. Коэффициент экстинкции FP5 составил $58000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Далее были получены и исследованы монокристаллы FP5 двумя различными методами: методом диффузии паров растворителей (растворным методом), методом физического парового транспорта (ФПТ) в токе гелия высокой чистоты. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) для обоих типов кристаллов имеют схожую форму и максимум ФЛ в одной области 491 нм (для кристаллов, полученных методом ФПТ) и 497 нм (для кристаллов, полученных из раствора) (Рис. 2). Примечательно, что КВ ФЛ для кристаллов, полученных существенно более дорогим и чистым методом физического парового транспорта, составил 45%, в то время как для кристаллов, полученных более простым и дешевым методом кристаллизации из раствора – 65%. Причина такого различия заключается в появлении эффекта самодопирования, который будет разобран далее. Следует учесть, что измеренный КВ ФЛ кристаллов является нижней оценкой, поскольку в области высоких энергий спектр фотолюминесценции кристалла перекрывается с его спектром поглощения

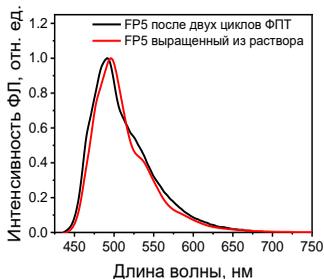


Рис. 2. Спектры ФЛ кристаллов FP5 полученных методом ФПТ (черный) и растворным методом (красный).

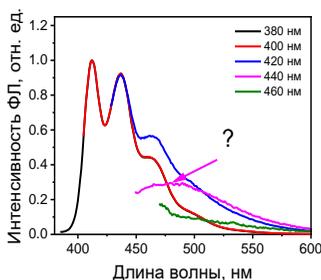


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции 10^{-5} M растворов неочищенного образца FP5 в хлороформе с варьированием длины волны возбуждения.

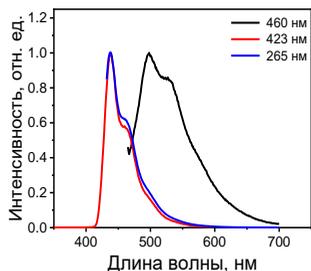


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции 10^{-3} M растворов неочищенного образца FP5 в хлороформе с варьированием длины волны возбуждения.

гипотезу о самодопировании. Исходя из того, что второй люминофор (примесь) излучает в более красной области, можно предположить, что длина цепи сопряжения у данного олигомера выше, следовательно он

и материал может перепоглощать собственные фотоны ФЛ. С поправкой на перепоглощение КВ ФЛ кристаллов составил 56% и 79% для кристаллов FP5, выращенных из раствора и пара соответственно.

Далее была изучена причина различия в квантовых выходах ФЛ. Было предположено, что в ходе синтеза может образовываться небольшое количество другого соединения – акцептора возбуждения, которое поглощает излучение от FP5 и переизлучает его в более длинноволновой области (низкоэнергетичной), подобно системе «гость-хозяин». Для того, чтобы подтвердить присутствие допанта и попытаться установить его структуру были записаны спектры ФЛ разбавленного раствора FP5 после однократной вакуумной сублимации. На рисунке 3 представлены спектры ФЛ разбавленного раствора FP5 (10^{-5} M) с варьированием длины волны возбуждения, однако как видно из полученных данных они имеют незначительные различия, что связано с очень малой концентрацией допанта в таких образцах.

Однако при использовании концентрированных растворов неочищенного образца FP5 (10^{-3} M) в хлороформе спектр ФЛ при возбуждении на 460 нм совершенно меняет вид (Рис. 4). Максимум ФЛ сдвигается на 498 нм, что соответствует другому люминофору и подтверждает

имеет большую массу, что и объясняет его меньшее содержание в кристаллах, выращенных методом физического парового транспорта.

Следующим этапом исследования была очистка FP5 от допанта с применением двух последовательных циклов роста методом ФПТ, после чего часть полученных кристаллов перед, и после каждого цикла растворялась в хлороформе и с полученных растворов были записаны спектры фотолюминесценции.

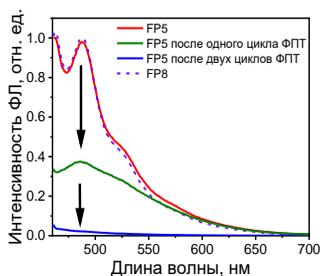


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции в растворе: FP8 - фиолетовый, FP5 различной степени очистки при возбуждении на 456 нм, красный – неочищенный образец, зеленый – после однократной, синий – после двукратной

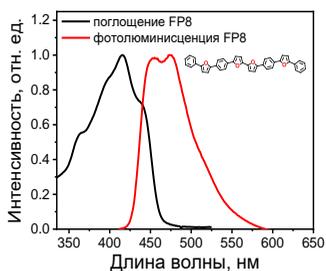


Рис. 6. Спектры поглощения (черный) и фотолюминесценции (красный) 10^{-6} М раствора допанта FP8 в ТГФ и структура соединения.

5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифуран (FP8, рис. 6 вставка). Для того чтобы более надежно подтвердить структуру допанта и установить его концентрацию, данное соединение было синтезировано и охарактеризовано в НИОХ СО РАН. Были исследованы оптические свойства FP8 (Рис. 6), а также был записан спектр фотолюминесценции при возбуждении на 456 нм, который полностью совпадает со спектром второго люминофора (Рис. 5 (фиолетовый и красный)).

С использованием комбинации методов УФ- и флуоресцентной спектроскопии, а также зная все характеристики допанта, была оценена его концентрация в исследуемых образцах, которая составила (по отношению к FP5): 0.18 моль. % для неочищенного образца, 0.02 моль. % для

очищенного образца и, не более 0.002 моль. % для двукратно очищенного образца.

Следующим этапом работы было определение оптимальной концентрации допанта для достижения максимального квантового выхода фотолюминесценции. Для решения данной задачи была выращена серия монокристаллов FP5 из раствора с добавлением в маточный раствор FP8 в концентрациях 0-0.24 моль. % по отношению к FP5.

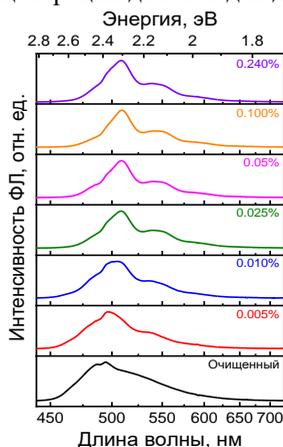


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции кристаллов FP5 в зависимости от содержания FP8. Измерения проводились в интегрирующей сфере, длина волны возбуждения 405 нм.

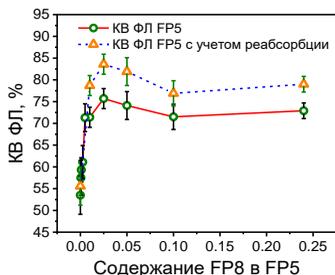


Рис. 8. Квантовые выходы фотолюминесценции кристаллов FP5, допированных FP8 с (синий пунктир) и без (красный) поправки на реабсорбцию.

достигает около ~85%.

С использованием комбинации методов оптической спектроскопии и электрохимических методов исследования (ЦВА) были оценены уровни высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) -5.39 эВ для FP5 и -5.35 эВ для FP8, энергии низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО) и оптический зазор, которые составили: ($E_{НСМО}$ – FP5 (-2.30 эВ), FP8 (-2.55 эВ), E_g – FP5 (3.09 эВ), FP8 (2.83 эВ)). В результате экспериментальная

На рисунке 7 представлены спектры ФЛ допированных кристаллов с различным содержанием допанта. Видно, что с увеличением концентрации допанта, за счет переноса энергии, происходит сдвиг спектра ФЛ в область низких энергий. Более того, площадь характерного пика допанта на 540 нм увеличивается, однако без прямой корреляции с концентрацией допанта ввиду вклада в спектр других эффектов, например перепоглощения.

На рисунке 8 представлена зависимость абсолютного КВ ФЛ FP5 от содержания FP8. Установлено, что зависимость имеет скачкообразный характер, с резким ростом и достижением плато, где максимальное значение КВ ФЛ составляет $75 \pm 3\%$ (Рис. 8) для образца с содержанием FP8 на уровне 0.025 моль. %. Для точной оценки истинных значений КВ ФЛ учтено перепоглощение. Полученные результаты показали, что при добавлении 0.025 моль. % допанта максимальное значение КВ ФЛ

разница энергий между ВЗМО FP5 и допанта составляет 0.04 эВ, а для НСМО 0.25 эВ соответственно. Таким образом, можно предположить, что, встраиваясь в структуру FP5, молекулы FP8 могут образовывать ловушки для зарядов (потенциальные ямы), которые могут ухудшать транспорт зарядов.

Для установления влияния допирования на транспорт зарядов была изготовлена серия из 5-8 полевых транзисторов для каждой концентрации допанта, и показаны воспроизводимые характеристики. Средняя дырочная подвижность падает примерно в два

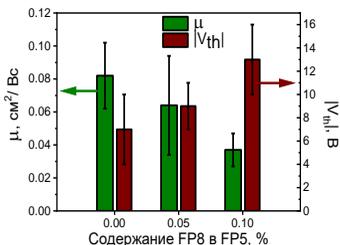


Рис. 9. Средняя подвижность зарядов μ (зеленые столбцы) и модуль порогового напряжения V_{th} (красные столбцы) для серии ОПТ на основе допированных кристаллов FP5.

в частности, можно сделать вывод, что допирование кристаллов до 0.025 моль. % (достаточное для достижения максимального квантового выхода ФЛ), не оказывает существенного влияния на производительность ОПТ, и устройства на основе допированных кристаллов имеют характеристики на уровне устройств без допанта.

В данной части работы выявлен эффект молекулярного допирования в кристаллах фуран-фениленового соолигомера; детально исследованы его природа и влияние на оптоэлектронные свойства получаемых материалов. Установлено, что содержание допанта в полученных кристаллах соответствует концентрации FP8, содержащегося в маточном растворе. Также было показано, что введение допанта не приводит к искажению структуры с точки зрения рентгеноструктурного и фазового анализа. Найдено, что наиболее эффективная фотолюминесценция достигается уже при введении 0.025 моль. %, что незначительно влияет на полупроводниковые свойства. Однако дальнейшее увеличение концентрации примеси приводит к повышению порогового напряжения и понижению подвижности носителей заряда. Таким образом, допирование является очень ценным инструментом для настройки оптоэлектронных свойств органических светоизлучающих полупроводников и при использовании оптимальной концентрации допанта, возможно достичь баланса между яркой люминесценцией и высокой подвижностью зарядов.

2. Синтетический подход к использованию эффекта самодопирования на примере 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена

На основе данных, полученных в предыдущей главе, можно сделать вывод, что эффект самодопирования имеет место при синтезе целевого соединения и способен вносить существенные изменения в люминесцентные свойства светоизлучающих органических полупроводников. В свою очередь некоторые материалы невозможно очистить от допантов такими методами как сублимация или хроматография, поскольку они могут быть не стабильны в условиях вакуума/нагрева/хлорсодержащих растворителей. Например, линейные сопряжённые молекулы с протяжёнными алкильными заместителями могут деградировать при нагревании, при этом может происходить разрушение алифатических фрагментов. Для решения этой проблемы был предложен синтетический подход для реализации самодопирования.

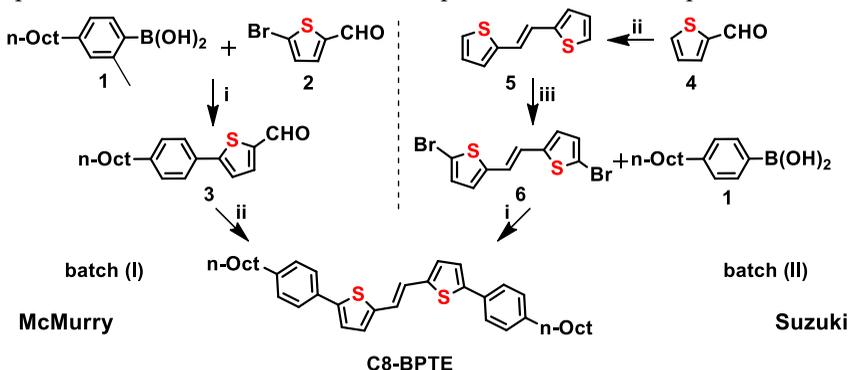


Рис. 10. Два пути синтеза 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена (C8-BPTE), с использованием реакции Мак-Мерри и реакции кросс-сочетания Сузуки на последней стадии. Условия и реагенты: i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10% моль), толуол, MeOH , Na_2CO_3 (водный), 80°C , 48 ч; ii) TiCl_4 , THF , Zn (порошок), $-20\dots-30^\circ\text{C}$; кипячение, 5 ч; iii) NBS , ДМФА, 2 ч.

Данный подход был реализован на примере дизайна и изучения арилен-виниленового сополимера. Для реализации идеи, необходимо, чтобы материал можно было синтезировать по меньшей мере двумя методами, при одном из которых возникает небольшое количество допанта на стадии синтеза (что было показано на примере реакции кросс-сочетания), а при другом – допант отсутствует либо присутствует в следовых количествах. В качестве такого метода было предложено использовать реакцию МакМёрри.

В лаборатории органической электроники НИОХ СО РАН было синтезировано соединение 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этен (С8-ВРТЕ) двумя разными подходами с варьированием последней стадии синтеза: (i) с помощью реакции МакМёрри (С8-ВРТЕ-I) (Рис. 10), и (ii) с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки (С8-ВРТЕ-II).

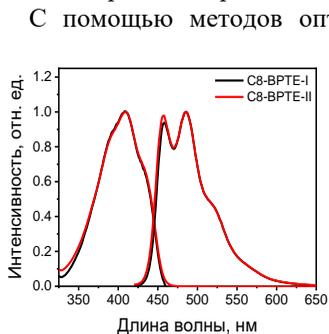


Рис. 11. Оптические свойства С8-ВРТЕ: в разбавленном (10^{-6} М) растворе ТГФ.

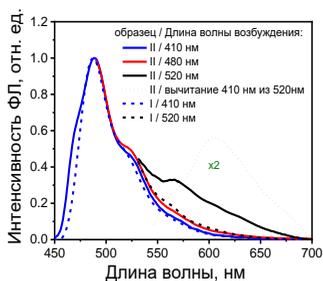


Рис. 12. Оптические свойства С8-ВРТЕ: в концентрированном (10^{-4} М) толуоле при 70°C .

С помощью методов оптической спектроскопии в растворе, были исследованы обе партии С8-ВРТЕ (I и II), в результате были получены практически идентичные спектры поглощения с максимумом на 408 нм и фотолюминесценции с максимумами 457 нм и 485 нм, а также близкие КВ ФЛ в растворе – 38% (Рис. 11). Однако при возбуждении концентрированных растворов был получен спектр ФЛ с пиком, который соответствует другому люминофору (Рис. 12), следует отметить, что данный пик практически отсутствует в образце, полученном в результате реакции МакМёрри (что подтверждает различное содержание допанта в образцах). Для дальнейшего исследования оптических свойств С8-ВРТЕ были выращены монокристаллы из полученных образцов (I и II). На рисунке 13 представлены спектры ФЛ полученных монокристаллов. В результате кристаллы, выращенные из первой партии, продемонстрировали КВ ФЛ равный 9% и спектр ФЛ с максимумом на 543 нм, тогда как образцы, полученные из С8-ВРТЕ-II, имеют КВ ФЛ порядка 15% и с максимумом на 625 нм. Таким образом, в образцах С8-ВРТЕ-II, действительно, наблюдается эффект самодопирования, и, материал, полученный с помощью реакции Сузуки на последней стадии, имеет большую эффективность ФЛ и максимум спектра в более длинноволновой области, по сравнению с С8-ВРТЕ-I.

Различная концентрация допанта в образцах является необходимой предпосылкой для тонкой настройки оптических свойств С8-ВРТЕ. В данном случае нет необходимости очистки, выделения, характеристики

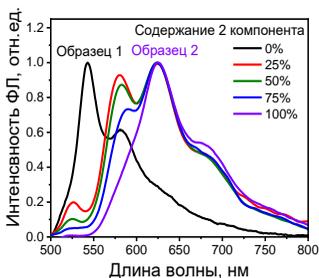


Рис. 13. Спектры ФЛ кристаллов C8-VRTE при различном содержании второго компонента.

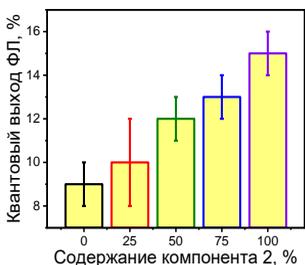


Рис. 14. КВФЛ кристаллов C8-VRTE при различном содержании второго

материалов не требуется никаких специфических методов очистки, поэтому данный подход применим к соединениям, нестабильным в условиях сублимации, высоких температур и/или органических растворителей и т. п. Кроме того, следует отметить, что для реализации продемонстрированного принципа дизайна органических светоизлучающих соолигомеров, в котором исключили реакцию кросс-сочетания на последней стадии, можно использовать другие химические превращения, например реакции окислительного или электрохимического сдвигания, реакции конденсации.

допанта, а также знания его точной концентрации. Для того чтобы наблюдать данный эффект в действии были приготовлены смеси C8-VRTE-I и C8-VRTE-II с различным соотношением (от 25 до 75%) для последующего роста кристаллов из раствора. Примечательно, что с увеличением содержания второго компонента в смеси отчетливо наблюдается плавное смещение центра масс спектра фотолуминесценции кристаллов в красную область и плавный рост КВ ФЛ с 9% до 15% за счет увеличения концентрации допанта в образце (Рис. 13 и 14).

В данном разделе был предложен и апробирован синтетический подход для реализации концепции самодопирования в кристаллах арилен-виниленовых соолигомеров. Преимущество данного подхода заключается в том, что для настройки и оптимизации оптоэлектронных свойств

3. Исследование внешнего допирования органических сопряженных малых молекул: руководство для дизайна допированных кристаллов.

Помимо самодопирования, широко используемой концепцией в области оптоэлектроники, является внешнее допирование. В самодопировании допант образуется как побочный продукт синтеза и его характеристики ограничены самим материалом. В случае внешнего допирования структура и характеристики допанта выбираются под конкретные требования, что делает этот метод более гибким и настраиваемым для конкретных задач и приложений в оптоэлектронике. Если проанализировать литературные данные и текущее состояние исследований, то можно сформулировать следующие требования для дизайна допированных систем типа «Гость»-«Хозяин»: 1) для реализации Фёрстеровского переноса энергии спектр поглощения допанта должен перекрываться со спектром излучения матрицы «Хозяина», 2) допант (в мономерном состоянии) предпочтительно должен иметь высокий квантовый выход фотолюминесценции, чтобы, по возможности, улучшать люминесцентные свойства материала, 3) для эффективной сокристаллизации (встраивания допанта в кристалл «хозяина») молекула допанта должна иметь «структурную схожесть» с молекулами «Хозяина». Именно последний пункт является методом проб и ошибок, поскольку понятие структурной схожести не позволяет рационально провести выбор оптимальной системы «Гость» – «Хозяин». Следует отметить, что в данной работе будут рассмотрены структурные характеристики в рамках одного класса соединений – линейных сопряженных малых молекул, такие материалы, как системы с переносом заряда и/или сильными электронными эффектами, кулоновскими взаимодействиями, и т. д. не учитывались. Также не рассматриваются такие аспекты, как содержание допанта, его влияние на электронные свойства, поскольку это было рассмотрено в первой главе на примере FP5.

Отметим, что в данной работе исследуется лишь принципиальная возможность допирования тех или иных материалов, а также отмечаются необходимые взаимосвязи со структурой используемых материалов. В соответствии с поставленной целью и требованиями к структуре исследуемых систем, был выделен ряд молекулярных параметров, которые, потенциально могут влиять на возможность сокристаллизации линейных сопряженных ароматических молекул: планарность, морфология молекулы, состав, наличие заместителей. Возможность сокристаллизации (допирования) оценивалась с помощью спектроскопии ФЛ твердого тела. Основываясь на данных из предыдущих глав, можно утверждать, что данный метод является достаточно чувствительным для обнаружения и исследования допированных органических полупроводниковых кристаллов.

Необходимо подчеркнуть, что все рассмотренные в данной работе материалы удовлетворяют критерию реализации Фёрстеровского переноса энергии (существенное перекрытие спектров поглощения допанта и ФЛ исходной матрицы). Все соединения, используемые в качестве матрицы «хозяина», были многократно очищены методом физического парового транспорта для избежания влияния примесей, искажающих результаты эксперимента. Для всех полученных материалов проводился эксперимент сравнения, где были выращены кристаллы исходного соединения в тех же условиях без допанта. Концентрация допанта составляла ≤ 1 мольных % (в зависимости от растворимости допанта).

Планарность молекул. Для оценки влияния данной структурной особенности и подтверждения того, что конформация (планарность) «Гостя»/«Хозяина» является важным аспектом для совместимости и сокристаллизации, были получены и исследованы монокристаллы на

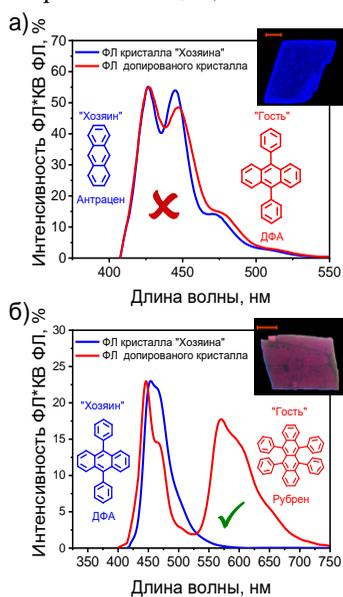


Рис. 15. Микрофотографии (вставка), спектры ФЛ, нормированные на КВФЛ в максимуме, для кристаллов молекул с различной планарностью. Структуры представлены на рисунках. Масштаб соответствует 200 мкм.

основе соединений с различной конформацией. В качестве соединения «Хозяина» использовались планарные соединения – антрацен, FP5, перилен и непланарное соединение – 9,10-дифенилантрацен; в качестве допанта использовались: планарный тетрацен и непланарные соединения – 9,10-дифенилантрацен и рубрен (5,6,11,12 – тетрафенилтетрацен).

Было установлено, что спектры ФЛ для всех полученных кристаллов с различной планарностью имеют схожую форму с недопированным образцом и практически идентичный квантовый выход фотолуминесценции (Рис. 15а). Для некоторых образцов допированных кристаллов обнаружены незначительные различия в спектрах, которые объясняются влиянием реабсорбции и волноводным эффектом (Рис. 15а). При этом в случае использования материалов с одинаковой планарностью, в частности, в качестве исходного

соединения – 9,10-дифенилантрацена, а в качестве допанта – рубрена наблюдается образование пластинчатых кристаллов с характерной фотолуминесценцией в красной области (Рис. 15б). В спектре ФЛ данных кристаллов наблюдается интенсивный пик в области 570 нм, что

свидетельствует о переносе энергии с молекул «хозяина» на молекулы «гостя». Таким образом, можно сделать вывод, что соответствие молекулярной конформации (планарности) является важным фактором для совместимости исследуемых материалов и получения допированных светоизлучающих полупроводниковых кристаллов. Следует отметить, что в данном случае не рассматриваются двугранные углы и точная геометрия молекулы, а скорее обнаруживается качественный эффект.

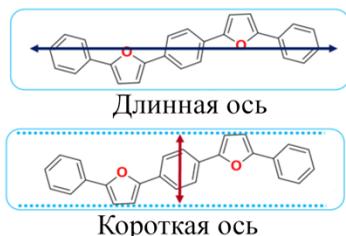


Рис. 16 Схематичное представление длинной и короткой оси молекулы на примере FP5.

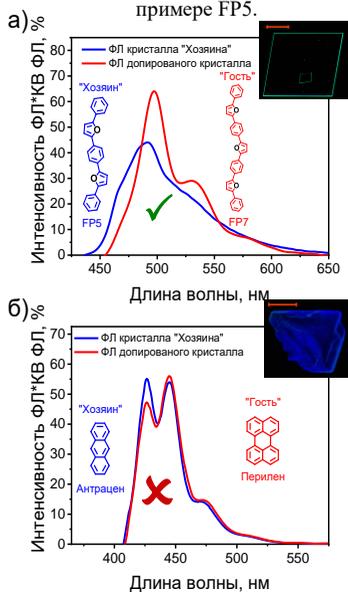


Рис. 17. Микрофотографии (вставка), спектры ФЛ, нормированные на КВФЛ в максимуме, для кристаллов молекул с различной морфологией. Структуры представлены на рисунках. Масштаб соответствует 200 мкм.

однозначно заявить, что длинная молекулярная ось не влияет на

Морфология молекул. В данной части работы было рассмотрено влияние геометрии исследуемых молекул на возможность допирования. Для этого вводятся два понятия, предложенные ранее в литературе, длинная молекулярная ось – отрезок, соединяющий углероды в *para*-положениях концевых фенильных фрагментов, и короткая молекулярная ось – отрезок, перпендикулярный длинной оси молекулы, проходящий через центр симметрии линейного соолигомера и соединяющий линии, параллельные длинной оси молекулы, проходящий через крайние атомы (Рис. 16).

Согласно литературным данным (в том числе данным рассмотренным выше для FP5 и C8-BPTE) допанты с более длинной цепью сопряжения, имеющие сходную химическую природу, обычно хорошо встраиваются в матрицу кристалла-«Хозяина», в данной части работы были рассмотрены некоторые примеры подобных систем. Установлено, что не только FP8, возникающий, как побочный продукт синтеза FP5, но и FP7 (2,5-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)фуран) успешно встраивается в структуру FP5 и усиливает его фотолуминесценцию (Рис. 17а).

Обобщение литературных и экспериментальных данных позволяет

совместимость «Хозяина» и «Гостя», и линейные молекулы допанта с более длинной цепью сопряжения могут быть успешно использованы в качестве допантов для кристаллов молекул с более короткой цепью сопряжения. Более того можно сделать дополнительный, но важный вывод – не только число сопряженных звеньев, но и их взаимное расположение никак не влияет на возможность допирования.

Для оценки влияния короткой молекулярной оси на возможность сокристаллизации были исследованы образцы, где в качестве соединений «Хозяина» использовались FP5 и антрацен, а в качестве допантов использовались конденсированные ароматические углеводороды – молекулы пирена и перилена (в качестве примера представлен спектр для пары антрацена с периленом (Рис. 176)). В данном случае не наблюдается никаких признаков успешного допирования. Полученные допированные кристаллы продемонстрировали схожие спектры ФЛ и величину КВ ФЛ, что и чистые образцы, полученные в результате холостого эксперимента.

Таким образом, можно сделать вывод, что длинная молекулярная ось, количество сопряженных звеньев, а также их расположение не влияют на возможность сокристаллизации. Однако, увеличение короткой

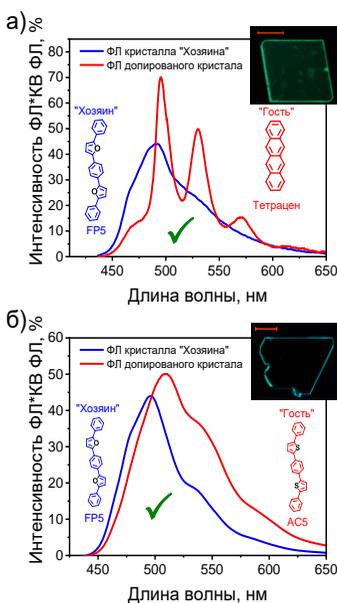


Рис. 18. Микрофотографии (вставка), спектры ФЛ, нормированные на КВФЛ в максимуме, для кристаллов молекул с различными гетероароматическими фрагментами. Структуры представлены на рисунках. Масштаб соответствует 200

молекулярной оси допанта и использование ароматических углеводов с обширными конденсированными π -системами не позволяет получить допированные кристаллы, то есть, для успешного молекулярного легирования соединения матрицы и допанта должны иметь сравнимые короткие молекулярные оси.

Влияние гетероциклического фрагмента. Для того чтобы ответить на вопрос, подходит ли какой-либо гетероарилен-содержащий сополимер для допирования заданного материала были проанализированы литературные данные и изучено влияние типа гетероциклического фрагмента на возможность сокристаллизации. Для этого были получены и изучены кристаллы молекул, не содержащих гетероатомов, а также материалы с тиофеновыми и фурановыми фрагментами. Установлено, что для всех исследуемых пар молекул реализуется эффект внешнего допирования, при

этом спектры ФЛ сдвигаются в красную область (относительно недопированного образца) и наблюдается увеличение КВ ФЛ, что свидетельствует об эффективном переносе энергии на молекулы «Гостя» и, соответственно, реализации внешнего допирования (Рис. 18).

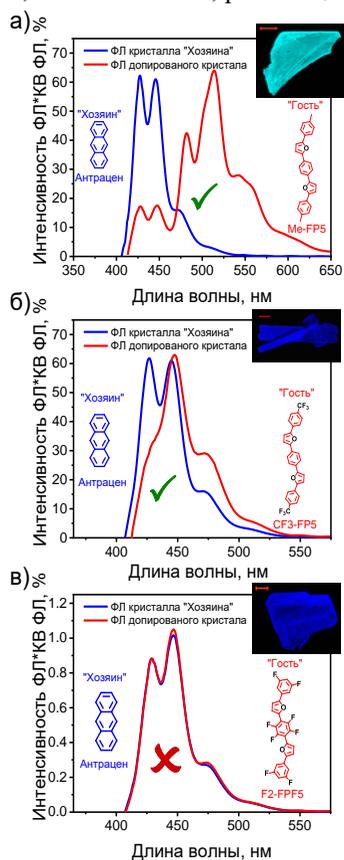


Рис. 19. Микрофотографии (вставка), спектры ФЛ, нормированные на КВФЛ в максимуме, для кристаллов молекул с метильными, трифторметильными заместителями и с фторфенильными фрагментами. Структуры представлены на рисунках. Масштаб соответствует 200 мкм.

данных материалов был обусловлен тем, что они являются весьма перспективными объектами для органической оптоэлектроники, в частности из-за амбиполярного транспорта зарядов. На рисунке 19в представлены спектры ФЛ и квантовые выходы для кристаллов антрацена,

Заместители. Далее было изучено влияние заместителей в *para*-положениях концевых фенильных фрагментов. Были проанализированы литературные данные и изучены некоторые фуран-фениленовые соолигомеры на основе 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола (FP5), содержащие CF₃- и CH₃- заместители в пара-положениях концевых фенильных групп. На рисунке 19а,б представлены спектры фотолюминесценции незамещенного «Хозяина», допированного молекулами, содержащими метильные заместители и трифторметильные заместители. Представленные спектры имеют bathochromic shift относительно недопированного образца, а также небольшой рост квантового выхода фотолюминесценции, что свидетельствует об эффективном переносе энергии на допант и, соответственно, реализации внешнего допирования.

Таким образом, линейные сопряженные молекулы с небольшими концевыми заместителями могут успешно использоваться в качестве допанта для кристаллов незамещенного «хозяина».

Также было исследовано влияние атомов фтора, введенных в фуран-фениленовый соолигомер FP5, на возможность сокристаллизации. Выбор

полученных в присутствии фторсодержащего фуран фениленового соолигомера F2-FPF5. Для представленных материалов спектры ФЛ и КВ ФЛ полученных образцов идентичны таковым для образца без допанта. Таким образом, можно сделать предварительный вывод, что материалы с фторфениленовыми фрагментами в соолигомерах не подходят для допирования незамещенных производных и наоборот. Однако, на данный момент, точная причина отсутствия эффективной сокристаллизации не совсем ясна. Это может быть связано с различными факторами, такими, как изменение типа агрегации или влияния сильных диполь-дипольных или π - π взаимодействий.

Порошковая рентгеновая дифракция. Для материалов, которые были определены как несовместимые для реализации допирования был

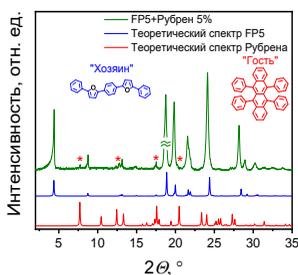


Рис. 20. Рентгеновские порошкограммы для образцов, несовместимых для реализации допирования в сравнении с данными симуляции из монокристаллической рентгеновской

использованием кристаллических структур соединений из Кембриджской базы структурных данных. Для всех изученных образцов наблюдаются дифракционные пики фазы допанта (обозначены красными звездочками) на фоне дифрактограммы «хозяина». Данный эффект был обнаружен для всех исследуемых систем, не образующих допированные кристаллы.

Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллизация из смеси несовместимых соединений «Хозяина» и «Гостя» приводит к разделению фаз и отдельной кристаллизации обоих компонентов.

Показано, что молекулярная конформация, короткая молекулярная ось и боковые фторсодержащие заместители оказались критичными факторами для реализации внешнего допирования. Однако, вид и положение гетероциклических/ароматических фрагментов, различия в длине цепи сопряжения и небольшие концевые заместители не препятствуют сокристаллизации и получению высокоэффективных светоизлучающих допированных материалов. В качестве рекомендаций для дизайна и инженерии кристаллов, можно сформулировать следующие положения: для получения высокоэффективных низкодефектных допированных систем в органической электронике, необходимо

использовать материалы, которые, во-первых, обладают нужными оптическими свойствами (спектр поглощения допанта должен перекрываться со спектром ФЛ матрицы, а также допант, предпочтительно, должен иметь высокий квантовый выход фотолюминесценции), а во-вторых используемые материалы должны иметь одинаковую планарную/непланарную конформацию, сопоставимые короткие молекулярные оси, не рекомендуется использовать системы с боковыми фторными заместителями; допускается использование линейных сопряженных молекул с различной длиной цепи сопряжения, гетероатомами (или их отсутствием) и необъемными терминальными заместителями.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Систематически изучены эффекты допирования в кристаллах линейных сопряженных малых молекул: показана эффективность как внешнего допирования, так и самодопирования для настройки длины волны и квантового выхода фотолюминесценции. Для самодопированных материалов установлены наличие и структура допантов.

Установлено, что содержание 5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифурана в полученных допированных кристаллах 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола соответствует его содержанию в маточном растворе. Допирование не приводит к искажению кристаллической структуры 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола.

Показано, что при допировании кристаллов 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола 5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифураном с содержанием 0.025 моль. % достигается максимальный квантовый выход фотолюминесценции 75%, при этом влияние на дырочную подвижность и пороговое напряжение транзисторов незначительное.

Показано, что разработанный синтетический подход к получению 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена, заключающийся в использовании комбинаций реакций кросс-сочетания и МакМёрри, позволяет получать как чистые, так и самодопированные материалы и осуществлять варьирование их фотолюминесцентных свойств, не прибегая к трудоемким и разуршающим соединению методам очистки.

Выявлены параметры структурной совместимости соединений для реализации внешнего допирования органических светоизлучающих полупроводниковых кристаллов симметричных линейных сопряженных малых молекул. Показано, что молекулярная планарность, соответствие коротких молекулярных осей и наличие фторфенильных фрагментов являются критичными факторами для реализации внешнего допирования. Тип ароматических (или гетероциклических) фрагментов, их последовательность, длина цепи сопряжения, а также наличие

терминальных заместителей не препятствуют получению светоизлучающих допированных кристаллов.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Наибольший интерес в последующем изучении допированных соолигомеров представляет исследования влияние концентрации на оптические свойства допированных кристаллов. В частности, анализ наиболее интересных с точки зрения свойств материалов и поиск оптимальной концентрации для наилучшего сочетания оптических и полупроводниковых характеристик. Помимо исследования влияния концентрации необходимо расширить библиотеку фторзамещенных материалов и определить причину отсутствия эффективной сокристаллизации. Более того будет интересно рассмотреть влияние некоторых допантов, рассмотренных в главе внешнего допирования на полупроводниковые свойства получаемых материалов

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. A. A. Mannanov, M. S. Kazantsev, **A. D. Kuimov**, V. G. Konstantinov, D. I. Dominskiy, V. A. Trukhanov, D. S. Anisimov, N. V. Gultikov, V. V. Bruevich, I. P. Koskin, A. A. Sonina, T. V. Rybalova, I. K. Shundrina, E. A. Mostovich, D. Yu. Paraschuk, M. S. Pshenichnikov, et. al. Long-range exciton transport in brightly fluorescent furan/phenylene co-oligomer crystals // Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – Т. 7, № 1. – С. 60-68.
2. **A. D. Kuimov**, C. S. Becker, A. A. Sonina, M. S. Kazantsev. Host-Guest Molecular Doping Guide for Emissive Organic Semiconductor Crystals // New Journal of Chemistry – 2022, – Т. 44, № 46, – С. 21257-21267.
3. **A. D. Kuimov**, C. S. Becker, N. A. Shumilov, I. P. Koskin, A. A. Sonina, V. Yu. Komarov, I. K. Shundrina, M. S. Kazantsev. Synthetic approach for the control of self-doping in luminescent organic semiconductors // Materials Chemistry Frontiers. – 2022, – Т. 16, № 6, – С. 2244-2255.
4. **A.D. Kuimov**, A.A. Sonina, T.V. Rybalova, I.K. Shundrina, E.A. Mostovich, M.S. Kazantsev. Doping of furan/phenylene co-oligomer single crystals as an efficient way to control their optoelectronic performance // International conference ORGEL-2019, 23-29 сентября 2019 г. – Новосибирск, 2019.
5. **A. D. Kuimov**, I. P. Koskin, C. S. Becker, A. A. Sonina, M.S. Kazantsev. Optical Properties of Selectively Fluorinated Furan-Phenylene Co-Oligomers // Современные проблемы органической химии (СПОХ-2021), 9-11 июня 2021 г. – Новосибирск, 2021.

6. **A. D. Kuimov**, I. P. Koskin, C. S. Becker, A. A. Sonina, M.S. Kazantsev. Optical Properties of Selectively Fluorinated Furan-Phenylene Co-Oligomers // 7th International Fall School on Organic Electronics, 13 - 16 сентября 2021 г. – Московская область, 2021.
7. **А. Д. Куимов**, К. С. Беккер, Н. А. Шумилов, И. П. Коскин, А. А. Сони́на, И. К. Шундрина, М. С. Казанцев. Оптические свойства C8-ВРТЕ: эффект молекулярного самолегирования // Современные проблемы органической химии (СПОХ-2022), 12-14 сентября 2022 г. – Новосибирск, 2021.

Куимов Анатолий Дмитриевич

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД
КОНТРОЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ
СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

Подписано в печать _____. Печать офсетная.
Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16. Усл. печ. 1,32 л.
Тираж 100 экз.